

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54—35329

⑤Int. Cl.²
H 01 M 10/40
H 01 M 6/16

識別記号

⑥日本分類
57 A 0

庁内整理番号
7354—5H
6821—5H

③公開 昭和54年(1979)3月15日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 18 頁)

④有機溶剤中のヘテロ原子置換基を含む錯陰イオンのアルカリ金属塩を含んでいる電解質を有するアルカリ金属電池

②特 願 昭53—76322

②出 願 昭53(1978)6月23日

優先権主張 ②1977年8月24日③アメリカ国(US)④827133

⑦発 明 者 トーマス・エイ・ワイトニイ
アメリカ合衆国ニュージャージー
州ロウゼル・ウイートシーフ

・ロード1270

⑦発 明 者 ローレンス・ビー・クレマン
アメリカ合衆国ニュージャージー
州タングルウッド196

⑦出 願 人 エクソン・リサーチ・アンド・
エンジニアリング・カンパニー
アメリカ合衆国ニュージャージー
州リンデン・リンデン・アベ
ニュー1900番

⑦代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 有機溶剤中のヘテロ原子置換基を含む錯陰イオンのアルカリ金属塩を含んでいる電解質を有するアルカリ金属電池

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属アノード、カソード、および非水電解質を含む電気化学電池において、

上記電解質として、

(a) 不活性置換基をもつおよび無置換のエーテル、スルホン、有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステル、有機硝酸エステル、有機ニトロ化合物からなる群から選ばれる有機溶剤および

(b) 次式



(ただしZはアルカリ金属であり、

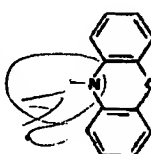
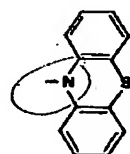
MはZn、Cd、B、Al、Ga、Sn(II)、In、

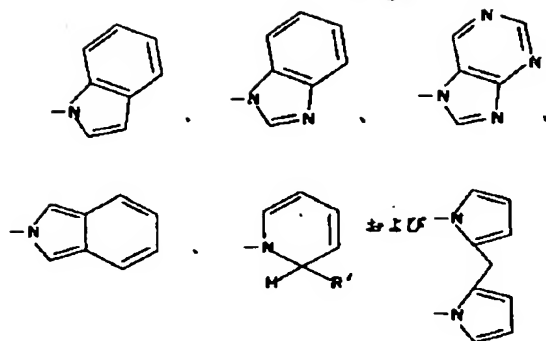
Tl、P、As からなる群から選ばれる金属で

あり、Rはx個の基で同一かまたは異なるこ

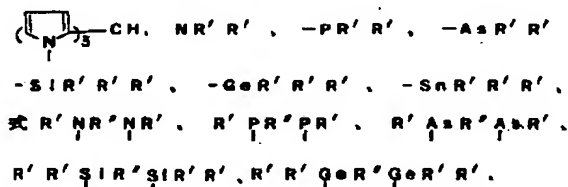
とができ、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアルカールおよびアラール基、3~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる群から選ばれる不活性置換基をもつまたは無置換の有機基であり、

Qは





および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素(メチレン)を通して結合した上記構造単位2または3からなる基、



または異なっており、(i)ヘキサ-およびペンタ-脂環基および芳香族基およびそれらの低級アルキル誘導体[ただし上記基は脂環の環においては1, 2-または1, 3-位で芳香環においては1, 2-位で上記Qヘテロ原子置換基に結合されている]および(ii)2および3のメチレン基[ただし各メチレン基は1~6個の炭素原子の1個炭化水素基0~2個を含んでいる]からなる群から選ばれ、xは0または正の整数であり、yは正の整数であり、ただしxとyとの和は金属Mの原子価に1を加えたものに等しく、xは存在するR基の数に等しく、yは存在するすべてのQ基の全原子価に等しい)を有するアルカリ金属錯陰イオン塩を含んでいる電解活性アルカリ金属塩を含む電解質を使うことを特徴とする改良、

- (2) カソードが固体カソード活物質からなる特許請求の範囲(1)の電池。
- (3) 電解質組成物の有機溶剤が1種またはそれ以上のエーテルである特許請求の範囲(1)の電池。

$\text{R}'\text{R}'\text{SnR}'\text{SnR}'\text{R}'$ のキレートジアニオン、

式 $\text{R}'\text{NR}'\text{NR}'\text{NR}'$, $\text{R}'\text{PR}'\text{PR}'\text{PR}'$,

$\text{R}'\text{AsR}'\text{AsR}'\text{AsR}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{SiR}'\text{Si}(\text{R}')\text{R}'\text{SiR}'\text{R}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{GeR}'\text{Ge}(\text{R}')\text{R}'\text{GeR}'\text{R}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{SnR}'\text{Sn}(\text{R}')\text{R}'\text{SnR}'\text{R}'$ のキレート

リアニオン、および上記、N、P、As、Si、Ge、Snのトリアニオン式に相当するキレートテトラアニオン、キレートペンタアニオン、キレートヘキサアニオンからなる群から選ばれるヘテロ原子置換基を表わし、各R'は同一かまたは異なっており1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、5~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換のおよび不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれ、各R'は同一か

- (4) 当該金属MをB、Al、P、Asからなる群から選ぶ特許請求の範囲(1)の電池。
- (5) 当該アルカリ金属Zをリチウムおよびナトリウムからなる群から選ぶ特許請求の範囲(4)の電池。
- (6) 当該有機基Rを1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲(5)の電池。
- (7) R'基を1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲(6)の電池。
- (8) 当該アルカリ金属Zがリチウムである特許請求の範囲(7)の電池。
- (9) 当該金属Mがホウ素である特許請求の範囲(8)の電池。
- (10) 有機基Rをメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲(9)の電池。
- (11) R'基をメチルおよびエチルからなる群から

選ぶ特許請求の範囲10の電池。

02 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲11の電池。

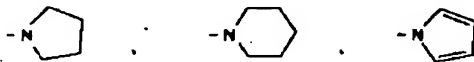
03 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.01~約10モル濃度である特許請求の範囲12の電池。

04 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.5~約3モル濃度である特許請求の範囲13の電池。

05 当該アルカリ金属アノードをリチウムアノードおよびナトリウムアノードからなる群から選ぶ特許請求の範囲14の電池。

06 当該アルカリ金属アノードがリチウムアノードである特許請求の範囲15の電池。

07 Qに表わされる当該ヘテロ原子置換基が



および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素(メチレン)を通して結合した上記構造単位2または3からなる

基、 からなる群から選ばれ、R'

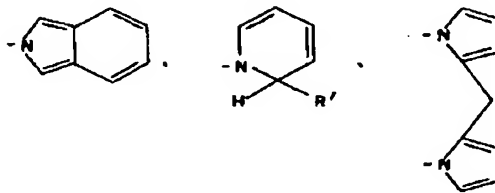
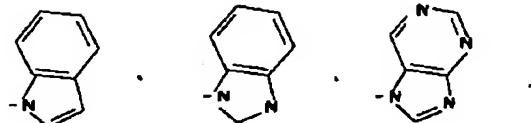
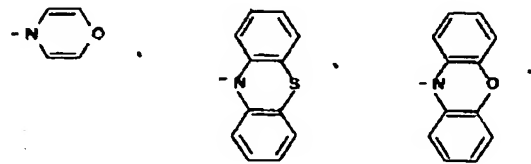
が1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、3~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換および不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれる特許請求の範囲16の電池。

08 電解質組成物の有機溶剤が1種またはそれ以上のエーテルである特許請求の範囲17の電池。

09 当該金属MをB、Al、P、As からなる群から選ぶ特許請求の範囲18の電池。

10 当該アルカリ金属Zをリチウムおよびナトリウムからなる群から選ぶ特許請求の範囲19の電池。

21 有機基Rを1~6個の炭素原子を有するアル



キル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲20の電池。

22 R'基を1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲21の電池。

23 当該アルカリ金属Zがリチウムである特許請求の範囲22の電池。

24 当該金属Mがホウ素である特許請求の範囲23の電池。

25 有機基Rをメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲24の電池。

26 R'基をメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲25の電池。

27 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲26の電池。

28 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.01~約10モル濃度である特許請求の範囲27の電池。

④ 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成濃度が約0.5～約3モル濃度である特許請求の範囲④の電池。

⑤ 当該アルカリ金属アノードをリチウムアノードおよびナトリウムアノードからなる群から選ぶ特許請求の範囲⑦の電池。

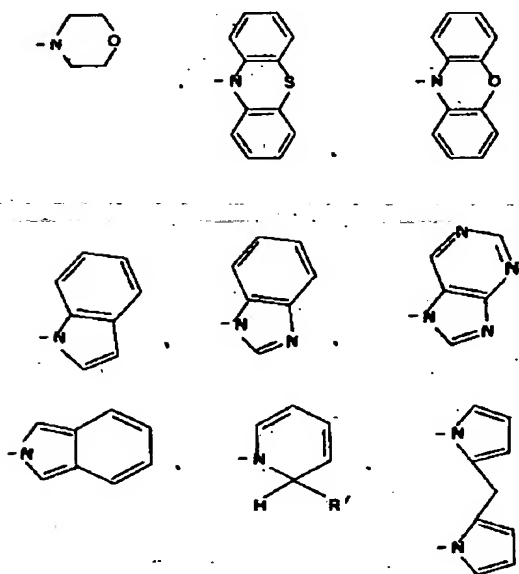
⑥ 当該アルカリ金属アノードがリチウムアノードである特許請求の範囲⑧の電池。

⑦ 活物質として少なくとも1種のアルカリ金属を有するアノード、カソード活物質として薄層遷移金属カルコゲニドを有するカソード、および電解質組成物を含んでいる電気化学電池において、

当該電解質として、

(a) 不活性置換基をもつおよび無置換のエーテル、スルホン、有機燐酸エステル、有機亜硫酸エステル、有機亜硝酸エステル、有機ニトロ化合物からなる群から選ばれる有機溶剤および

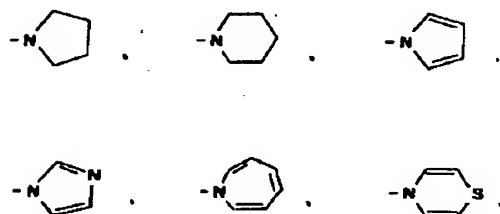
(b) 式 ZMR_xQ_y



および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素(メチレン)を通し結合した上記 造単位 2 または 3 から

特開 昭64-35329(4)

(ただし Z はアルカリ金属であり、M は Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn(II), In, Tl, P, As からなる群から選ばれる金属であり、R は同一かまたは異なることができる x 個の基を奏わし 1～20 個の炭素原子を有するアルキル基、6～18 個の炭素原子を有するアリール基、7～25 個の炭素原子を有するアルキールおよびアラルキル基、3～10 個の炭素原子を有するナフテン基からなる群から選ばれる不活性置換基をもつまたは無置換の有機基であり、Q は



なる基、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{CH}$, $-\text{NR}'\text{R}'$, $-\text{PR}'\text{R}'$,

$-\text{AsR}'\text{R}'$, $-\text{SiR}'\text{R}'\text{R}'$, $-\text{GeR}'\text{R}'\text{R}'$, $-\text{SnR}'\text{R}'\text{R}'$, 式 $\text{R}'\text{NR}'\text{NR}'$, $\text{R}'\text{PR}'\text{PR}'$,

$\text{R}'\text{AsR}'\text{AsR}'$, $\text{R}'\text{R}'\text{SiR}'\text{SiR}'\text{R}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{GeR}'\text{GeR}'\text{R}'$, $\text{R}'\text{R}'\text{SnR}'\text{SnR}'\text{R}'$

のキレートジアニオン、式 $\text{R}'\text{NR}'\text{NR}'\text{NR}'$,

$\text{R}'\text{PR}'\text{PR}'\text{PR}'$, $\text{R}'\text{AsR}'\text{AsR}'\text{AsR}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{SiR}'\text{Si}(\text{R}')\text{R}'\text{SiR}'\text{R}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{GeR}'\text{Ge}(\text{R}')\text{R}'\text{GeR}'\text{R}'$,

$\text{R}'\text{R}'\text{SnR}'\text{Sn}(\text{R}')\text{R}'\text{SnR}'\text{R}'$ のキレート

トリアニオン、上記 N, P, As, Si, Ge,

Sn のトリアニオン式に相当するキレートテ

トラアニオン、キレートペンタアニオン、キ

レートヘキサアニオンからなる群から選ばれるヘテロ原子置換基を奏わし、各 R' は同一

かまたは異つており 1～20 個の炭素原子を

有するアルキル基、6～18 個の炭素原子を

有するアリール基、7～25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルキール基、3～10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換の及び不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれ、各R'は同一かまたは異なっており

(i) ヘキサ-およびメンター脂環基および芳香族基およびそれらの低級アルキル誘導体〔ただし上記基は脂環の環では1,2-または1,3-位で、芳香環では1,2-位で上記Qヘテロ原子置換基に結合している〕および

(ii) 2および3のメチレン基〔ただし各メチレン基は1～6個の炭素原子の1個の炭化水素基0～2個を含んでいる〕

からなる群から選ばれ、

xは0または正の整数であり、

yは正の整数であり、

ただしxとyとの和は金属Mの原子価に1を加えたものに等しく、xは存在するR基の数

に等しく、yは存在する全てのQ基の金属原子価に等しい)を有するアルカリ金属錯陰イオン塩を含む電解活性アルカリ金属塩を含んでいる電解質を使うことを特徴とする改良。

33 電解質組成物の有機溶剤が1種またはそれ以上のエーテルである特許請求の範囲32の電池。

34 当該金属MをB、Al、P、Asからなる群から選ぶ特許請求の範囲33の電池。

35 当該アルカリ金属Zをリチウムおよびナトリウムからなる群から選ぶ特許請求の範囲34の電池。

36 有機基Rを1～6個の炭素原子を有するアルキル基及び6～10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲35の電池。

37 R'基を1～6個の炭素原子を有するアルキル基および6～10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲36の電池。

38 当該アルカリ金属Zがリチウムである特許請

求の範囲37の電池。

39 当該金属Mがホウ素である特許請求の範囲38の電池

40 有機基Rをメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲39の電池。

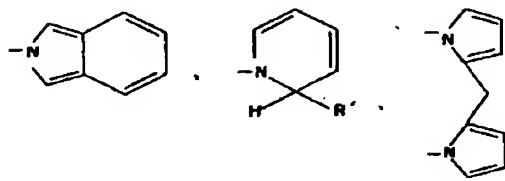
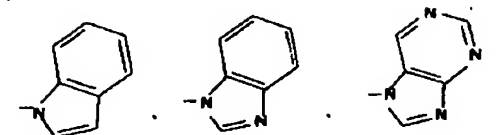
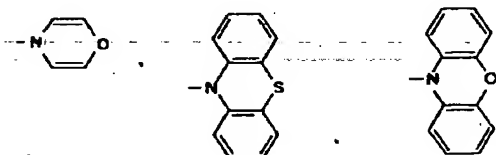
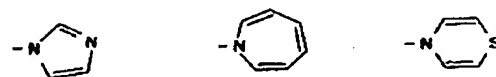
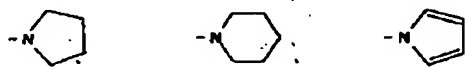
41 R'基をメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲40の電池。

42 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲40の電池。

43 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.01～約10モル濃度である特許請求の範囲42の電池。

44 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.5～約5モル濃度である特許請求の範囲43の電池。

45 Qによつて表わされる当該ヘテロ原子置換基が、



および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素(メチレン)を通して結合した上記構造単位2または3からなる

基、 $\left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right)_3 \text{CH}$ からなる群から選ばれ、 R'

は1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、3~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換のおよび不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれる特許請求の範囲40の電池。

(40) 電解質組成物の有機溶剤が1種またはそれ以上のエーテルである特許請求の範囲40の電池。

(41) 当該金属MをB、Al、P、As からなる群から選ぶ特許請求の範囲40の電池。

(42) 当該アルカリ金属Zをリチウムおよびナトリウムからなる群から選ぶ特許請求の範囲40の電池。

(43) 有機基Rを1~6個の炭素原子を有するアル

キル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲40の電池。

(44) R' 基を1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲40の電池。

(45) 当該アルカリ金属Zがリチウムである特許請求の範囲40の電池。

(51) 当該金属Mがホウ素である特許請求の範囲(51)の電池。

(53) 有機基Rをメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲(52)の電池。

(54) R' 基をメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲(53)の電池。

(55) 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲(54)の電池。

(56) 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.01~約10モル濃度である特許請求の範囲(55)の電池。

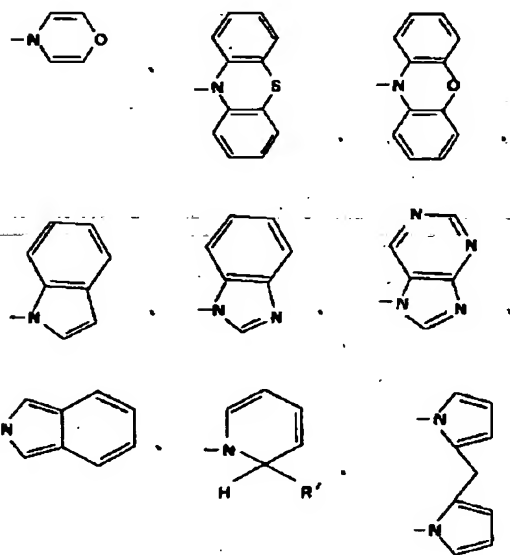
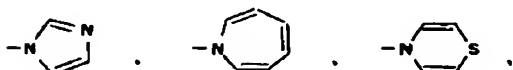
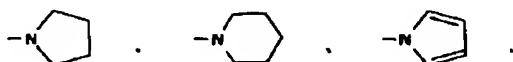
(57) 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が約0.5~約3モル濃度である特許請求の範囲(56)の電池。

(58) アノード活物質がリチウムまたはその合金であり、カソード活物質が二硫化チタンである特許請求の範囲(52)の電池。

(59) アルカリ金属Zがリチウムである特許請求の範囲(58)の電池。

(60) 金属Mがホウ素である特許請求の範囲(59)の電池。

(61) Qによつて表わされる当該ヘテロ原子置換基が



および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素(メチレン)を通して結合した上記構造単位2または3からなる基、 $\left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right)_3 \text{CH}$ からなる群から選ばれ、 R'

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な高エネルギー密度の電気化学電池に関するものであり、さらに詳しくはアルカリ金属アノードを有した有機溶剤およびヘテロ原子置換基を含んでいる錯陰イオンのアルカリ金属塩を含む電解質を含んでいる新規な再充電可能な高エネルギー密度の電気化学電池に関する。

最近開発された再充電可能な高エネルギー密度の電気化学電池はアノード活物質としてアルカリ金属物質、カソード活物質として遷移金属カルコゲニド、および非水電解質からなっている。さらに詳しくは、好ましい電池はリチウムアノードと、二硫化チタンカソードと、およびプロピレンカルボナート、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、およびジメトキシエタンとテトラヒドロフランとの混合物のような有機溶剤に溶かした LiClO_4 のような種々のリチウム塩からなりまた種々の安定化剤を含んでいる非水電解質組成物とからなっている。

これらの電池の重要な特徴は繰り返し放電および

は1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、3~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換のおよび不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれる特許請求の範囲(60)の電池。

(62) 有機基Rを1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲(61)の電池。

(63) R'基を1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲(62)の電池。

(64) 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲(63)の電池。

充電できる能力を含む。理論的には、放電および充電のサイクルは無限に可能であるが、実際上は無限のサイクルは実現できない。充電中のアノード上での樹脂状結晶成長およびカソード物質の劣化が電池のサイクル数における限定因子である。しかし、電解質、特に非水電解質がときどき限定因子となり得る。電池の電気化学性能に対する特定の電解質組成物の効果はその相対安定性により、重要となり得、または他の因子によることがある。一つの特定の電解質組成物は所定のアノード-カソードのカップルでは高度に有効であるが、別のカップルではこの第2のカップルに対し不活性でいためまたはサイクル中存在する条件下で反応するため無効である。さらに、特定の電解質組成物は所定の電池で有効であつても、他の理由で望ましくないことがある。たとえば、ときに好ましい LiClO_4 基の電解質は潜在的な爆発の危険性がある。

本発明の電池で使われる有利な電解質は従来つづられなかつたかまたは発見されておらず、また

この電解質を含む本発明の電池を明らかにする電解質は従来存在していなかつたものと考えられる。米国特許第3,904,692号(ラソーら)は第二級アルコールの脱水素触媒として種々の化合物を記載し、一般表現に含まれるもののなかには $\text{LiAlH}(\text{CH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ および $\text{LiAlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ がある。しかし、これらの化合物は金属置換基の一つとして水素を含んでおり、そこで水素置換基を含まない本発明の電池の電解質で使われる塩と類似ではない。また、スミスら、J. Am. Chem. Soc., 73巻、2751頁(1951年6月)は $\text{NaB}(\text{CH}_3)_3[\text{NH}_2]$ および $\text{LiB}(\text{CH}_3)_3[\text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_5]$ のような化合物を記載している。しかし、スミスのこれらの化合物は窒素原子に水素置換基を有し、すなわちこの化合物は第一級アミド(第一級アミン塩基)置換基を含み、一方本発明の電池で使われる電解質の塩は窒素原子に水素置換基を含まない。すなわち本発明の電池電解質塩は第二級アミド(第二級アミン塩基)置換基を含む。さらに、本発明で使われる

塩に最も近いと考えられる式

$\text{LiB}(\text{CH}_3)_5[\text{N}(\text{H})\text{C}_2\text{H}_5]$ のスミスの化合物は不安定で、 -35°C に放置すると分解することがわかった。米国特許第3,734,963号すかわち現在再発行第28,456号(ランジヤーら)とみかっているものはある種の二官能性錯化剤とキレート化させる種々のアルカリ金属有機金属化合物を記載している。しかし、ランジヤーらの特許の有機金属化合物自身またはキレート錯体は本発明で使われる塩のヘテロ原子置換基を含んでいない。ツワルクら、J. Phys. Chem. 69巻、608頁(1965年)によつて $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 電解質系に関し最近研究がなされたが、この系は低い安定性と高い抵抗率をもつことがわかった。

米国特許第3,764,385号(ランジヤーら)は二官能性を有するある種の錯化剤で錯化されるアルカリ金属有機金属化合物を記載しており、生成キレート錯体は一次および二次電池用の有用な電解質として記載されている。しかし、上記特許はここで特許請求されるヘテロ原子置換基を有

する本発明で使われるような化合物を教示していない。本発明で使われる新規な塩とランジヤーらの化合物および錯体との間の差から、ランジヤーらの特許は本発明の電解質組成物を教示していないか、または明らかにしていないものと考えられる。現在係属中の米国特許出願第750,517号(1976年12月14日出願)は有機溶剤中の有用な電解質成分として種々のアルカリ金属有機金属化合物、たとえば $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ の使用を記載しているが、上記化合物はここで特許請求されるヘテロ原子置換基を含まない点で、本発明で使う化合物とは異なっている。

この理由で、新規な有効なリチウム塩含有の電解質組成物を含むアルカリ金属アノード電池が望ましい。

本発明はアルカリ金属アノードと、カソードと、(a)不活性置換基をもつおよび無置換のエーテル、エステル、スルホン、有機亜硫酸エステル、有機硫酸エステル、有機亜硝酸エステル、有機ニトロ化合物からなる群から選ばれる有機溶剤、および

例次の構造式



(ただしZはアルカリ金属であり、MはZn、Cd、B、Al、Ga、In、Tl、Sn(II)、P、Asからなる群から選ばれる金属であり、Rは不活性置換基をもつおよび無置換の有機基であり、Qはさらに詳しくは下記のようなヘテロ原子置換基であり、xは零または正の整数であり、yは正の整数であり、ただしxとyとの合計は金属Mの原子価に1を加えたものに等しい)を有するアルカリ金属錯陰イオン塩を含む電解質組成物とを含んでいる改良電気化学電池に関する。

式(1)中Zで表わされるアルカリ金属はどのアルカリ金属でもよいが、リチウムおよびナトリウムから選ぶのが望ましく、リチウムが好ましい具体化である。

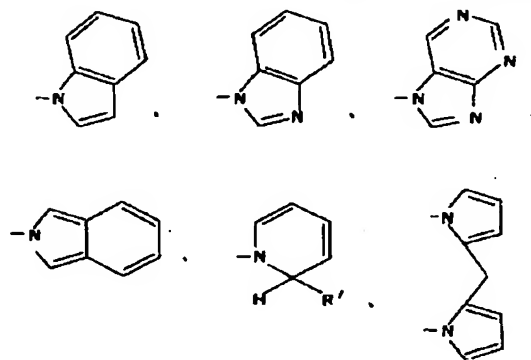
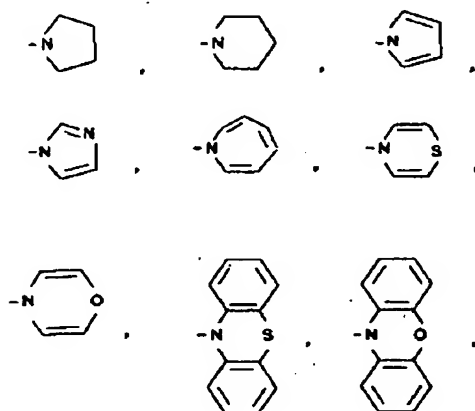
式(1)の金属Mは亜鉛、カドミウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ(II)、リン、ヒ素のいずれかである。望ま

しくは、Mはホウ素、アルミニウム、リン、ヒ素からなる群から選ばれる。ホウ素が最も好ましい。

上記式(1)の可変因子Rは数xで起り、各Rは所定の式で他のRと同一かまたは異なることができる。上記のように、Rは一般に不活性置換基をもつおよび無置換の有機基を要する。「不活性置換基をもつ」とは当該化合物の形成または安定性に有害作用をもたない、または当該化合物の有効性を他の方式で無効にしない置換基を含む基を意味する。そこで、有機基Rは不活性置換基をもつおよび無置換のアルキル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基であることができる。このうち、無置換基が好ましい。有機基Rは1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアルカリール基およびアラルキル基、3~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる群から選ぶことができる。望ましい有機基は1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基である。R

がメチルおよび(または)エチル基である化合物が特に有用である。

可変因子Qはヘテロ原子置換基を被らし、本発明の化合物においてYの金属原子価を与えるのにたりる数である。一般に、Qは次のものからなる群から選ばれる1個またはそれ以上のヘテロ原子置換基を被らす。



および上記の基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素(メチレン)を通して結合した上記無造単位2または3からなる基、 $\left[\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \right]_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{NR}'\text{R}'$ 、 $-\text{PR}'\text{R}'$ 、 $-\text{AsR}'\text{R}'$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}'\text{R}'$ 、 $-\text{GeR}'\text{R}'\text{R}'$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}'\text{R}'$ 、式 $\text{R}'\text{NR}'\text{NR}'$ 、 $\text{R}'\text{PR}'\text{PR}'$ 、 $\text{R}'\text{AsR}'\text{AsR}'$ 、 $\text{R}'\text{SiR}'\text{SiR}'$ 、 $\text{R}'\text{GeR}'\text{GeR}'$ 、 $\text{R}'\text{SnR}'\text{SnR}'$ のキレートジアニオン、式 $\text{R}'\text{NR}'\text{NR}'\text{NR}'$ 、 $\text{R}'\text{PR}'\text{PR}'\text{PR}'$ 、 $\text{R}'\text{AsR}'\text{AsR}'\text{AsR}'$ 、 $\text{R}'\text{SiR}'\text{SiR}'\text{SiR}'$ 、 $\text{R}'\text{GeR}'\text{GeR}'\text{GeR}'$ 、 $\text{R}'\text{SnR}'\text{SnR}'\text{SnR}'$ のキレートトリアニオン、上記のN、P、As、Si、Ge、Snのトリアニオン式に相当するキレートテトラアニオン、キレートペンタアニオン、キレートヘキサアニオン、ただしR'の各々は同一かまたは異なっており、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、5~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換および不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれ、R'の各々は同一かまたは異なっており、(1)ヘキサ-およびペンター-脂環族および芳香族基およびその低級アル

キル誘導体(ただし上記基は脂環族環の1, 2-または1, 5-位で、また芳香族の1, 2-位で上記Qヘテロ原子置換基に結合している)、および(2)2および3のメチレン基(ただし各メチレン基は1~6個の炭素原子の1個炭化水素基0~2を含んでいる)からなる群から選ばれる。R'基が無置換である上記のヘテロ原子置換基が望ましい。R'は1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基がまた望ましい。R'がメチルおよび(または)エチル基である化合物が特に有用である。上記ヘテロ原子置換基のすべてのうちで、環状置換基が好ましい。

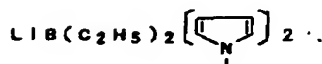
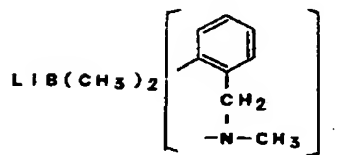
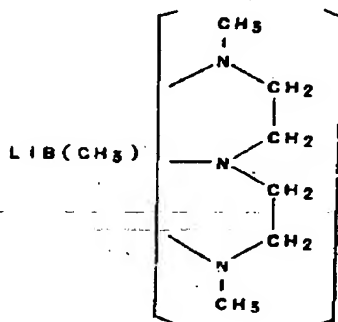
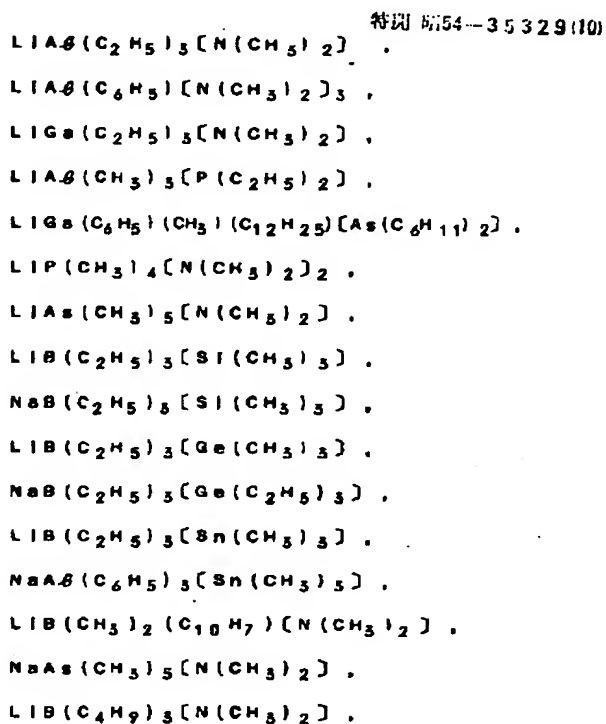
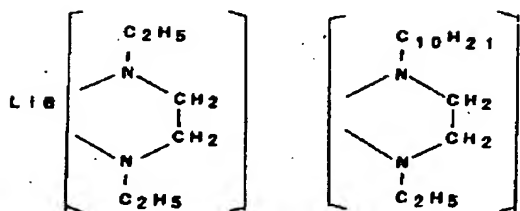
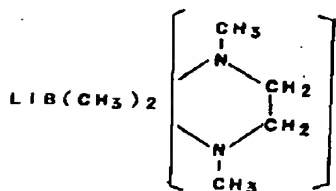
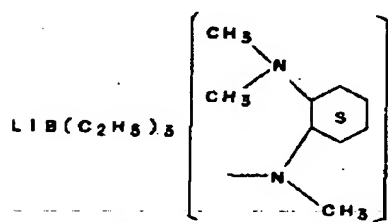
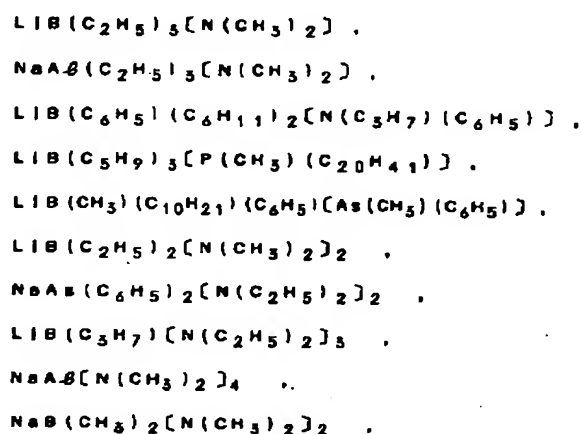
上記のように、式(1)の可変因子xは零または正の整数であり、yは正の整数であつて、xとyの合計は金属Mの原子価に1を加えたものに等しい。また、上記のように、xは本発明の化合物中に存在する有機基Rの数を被らし、一方yは当該化合物中に存在するヘテロ原子置換基Qの全原子価を被らす。式のQのすべてが好ましいモノアニオン

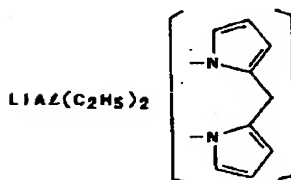
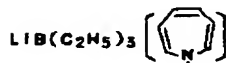
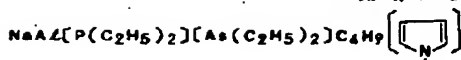
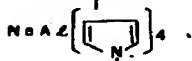
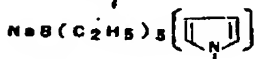
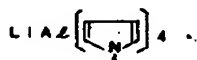
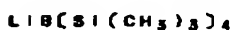
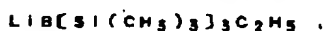
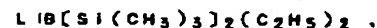
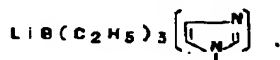
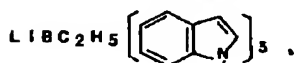
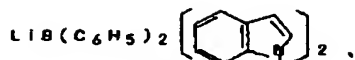
キレートジアニオン、式 $\text{R}'\text{NR}'\text{NR}'\text{NR}'$ 、 $\text{R}'\text{PR}'\text{PR}'\text{PR}'$ 、 $\text{R}'\text{AsR}'\text{AsR}'\text{AsR}'$ 、 $\text{R}'\text{SiR}'\text{SiR}'\text{SiR}'$ 、 $\text{R}'\text{GeR}'\text{GeR}'\text{GeR}'$ 、 $\text{R}'\text{SnR}'\text{SnR}'\text{SnR}'$ のキレートトリアニオン、上記のN、P、As、Si、Ge、Snのトリアニオン式に相当するキレートテトラアニオン、キレートペンタアニオン、キレートヘキサアニオン、ただしR'の各々は同一かまたは異なっており、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、5~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換および不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれ、R'の各々は同一かまたは異なっており、(1)ヘキサ-およびペンター-脂環族および芳香族基およびその低級アル

キル誘導体(ただし上記基は脂環族環の1, 2-または1, 5-位で、また芳香族の1, 2-位で上記Qヘテロ原子置換基に結合している)、および(2)2および3のメチレン基(ただし各メチレン基は1~6個の炭素原子の1個炭化水素基0~2を含んでいる)からなる群から選ばれる。R'基が無置換である上記のヘテロ原子置換基が望ましい。R'は1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基がまた望ましい。R'がメチルおよび(または)エチル基である化合物が特に有用である。上記ヘテロ原子置換基のすべてのうちで、環状置換基が好ましい。

置換基のときは、金属原子価 y は存在する上配ヘテロ原子置換基の全数に等しい。しかし、ポリアニオン置換基たとえばゾアニオン、トリアニオンなどの置換基が含まれるときは、当該化合物中の上配置換基の全数は y より小さい。

本発明の電池の電解質に使うヘテロ原子置換基を含む錯体イオンのアルカリ金属塩の限定しない例は次のものを含む。





本発明の電池の電解質で使う塩は多数の技術の一つによつて製造できる。アルカリ金属1価ヘテロ原子置換基化合物と望む最終の本発明の化合物に相当する金属またはメタロイド化合物とを反応させることによつて、少なくとも1個の1価ヘテロ原子置換基を含む化合物を製造できる。この反応は次式で表わすことができる。



ただしZQはアルカリ金属1価ヘテロ原子置換基化合物であり、すべての他の可変因子は上記の通りである。

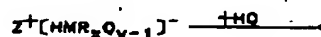
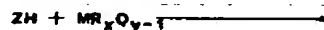
アルカリ金属有機化合物と望む最終の本発明の化合物に相当する金属またはメタロイド化合物とを反応させることによつて、少なくとも1個の有機置換基Rを含む本発明で使われる塩を製造できる。この特定の反応は次式により表わすことができる。



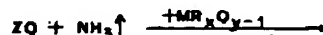
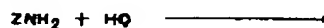
ただし可変因子すべては上で定義した通りである。

上記式(A)に示したような方法により製造できる

本発明の電池の電解質で使われる塩は、別法では次式にしたがつてアルカリ金属塩ZQの代りにアルカリ金属水素化物またはアルカリ金属アミドを使つて製造できる。



および

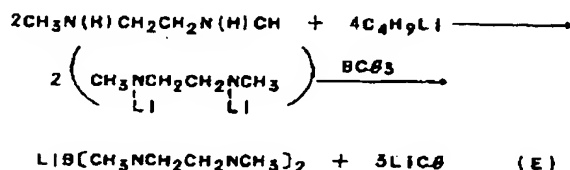


ただし可変因子は上記で定義した通りである。事実、ナトリウム化合物では、式(D)の反応により示した方法が好ましい。

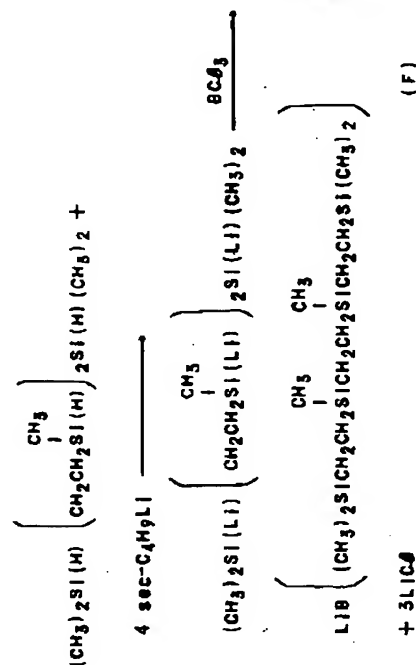
有機置換基と1価(モノアニオンの)ヘテロ原

子置換基の両者を含む本発明で使われる塩は上記方法のいずれかにより製造できる。

有機置換基 R または 1 個ヘテロ原子置換基 Q のどちらをも含まない本発明で使われる、すなわちポリアニオンヘテロ原子置換基のみを含む本発明の化合物は、金属またはメタロイド M の求核置換によつて製造できる。たとえば、次の反応が典型的なものである。



同様に



上記の反応はどの操作可能な圧力および温度でも実施でき、大抵の場合室温および常圧条件下で反応は容易に起る。望ましくは、反応を約 $-100 \sim -150^\circ\text{C}$ で、好ましくは約 $-20 \sim -80^\circ\text{C}$ で、たとえば室温で行なう。一般に、上記反応のピークルとして相容性の有機溶剤を使用できる。このうち典型的なものはペンタン、ヘプタン、メンゼン、トルエンなどのような炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのようなエーテルである。他の相容性の溶剤は当業者の理解の範囲内にある。

上記のように、本発明の電池は式(1)によつて提供される上記化合物を含む電解質組成物を含んでいる。さらに詳しくは、本発明で使う電解質組成物は有機溶剤および上記式(1)のアルカリ金属ヘテロ原子置換錯陰イオン塩を含んでいる電解活性アルカリ金属塩からなっている。そこで、少なくとも一つが式(1)の型である塩の混合物も意図されている。この混合物中の他の塩は式(1)の型の化合物と相容性の電解活性アルカリ金属塩、たとえば、

LiBr 、 LiI などであることができる。また、式(1)の塩 1 種またはそれ以上のみを含む電解質も意図されている。そこで、「アルカリ金属ヘテロ原子置換錯陰イオン塩を含む電解活性アルカリ金属塩」の表現は(1)アルカリ金属ヘテロ原子置換錯陰イオン塩と他の相容性アルカリ金属塩との混合物、および(2)他の塩の存在しない 1 種またはそれ以上のアルカリ金属ヘテロ原子置換錯陰イオン塩を含む。他の塩の存在しないヘテロ原子置換錯陰イオン塩を含む電解質が好ましい。

本発明の電池で使う電解質組成物で使う有機溶剤は一般に不活性置換基をもつおよび無置換のエーテル、エステル、スルホン、有機亜硫酸エステル、有機硫酸エステル、有機亜砷酸エステル、有機ニトロ化合物からなる群から選ばれる。「不活性置換基をもつ」溶剤とは電気化学電池の有効性に對し電解質組成物の電解性に有害な作用を与えない置換基を含む溶剤を意味する。これらの溶剤は電解質としてまたは有機金属アルカリ金属塩と錯化溶剤として働かされた塩と共にな電

解質を生じる上記のいずれかの溶剤であることができる。そこで、含まれる溶剤は直鎖エーテル、ポリエーテル、環状エーテル（アセタール、ケタール、オルトエスナルのようなエーテルを含む）、有機エステル、スルホン、有機ニトロ化合物、亜硫酸エステル、有機硫酸エステル、亜硫酸エステルから選ばれる1種またはそれ以上の化合物からなる溶剤である。その例はプロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、フラン、スルホラン、亜硫酸ジメチル、ニトロベンゼン、ニトロメタンなどを含む。好ましい溶剤はエーテル類である。たとえばジオキソラン、ジメトキシエタン、およびこれらの混合物が有用である。ジオキソランを含む溶剤が好ましい。

一般に、電解槽で使う場合は、当該有機アルカリ金属塩を効果的に電解活性に（すなわち適当に伝電性に）するに十分な有機溶剤を使う必要がある。溶剤は上記のような化合物の混合物であることができ、また使う溶剤および特定の塩と相溶性の既知の電解質添加剤を含むことができる。有機

である。リチウムはアルカリ金属のうちで最低の当量重量を有し、最も電気陰性で、そこで単位重量当り最もエネルギーを与えるから、アノードはリチウムまたはリチウム合金でつくるのが有利である。薄層遷移金属カルコゲニドのうち、ジカルコゲニドが好ましく、二硫化チタンが最も好ましい。二硫化チタンは低い当量重量を有し、電気伝導性で、その成分は容易に入手できるからである。上記のように、当該電解質組成物は上記の有機溶剤およびアルカリ金属塩を含んでいる。

次の実施例は本発明の例としてのみ示すものであつて、本発明は実施例により限定されない。

溶剤中で使う塩の量に関しては、これは使う特定の溶剤、選んだ塩、望む電気化学電池の性能の型と共に著しく変化する。ともかく、電解活性量の塩を溶剤に添加する必要がある。代表的には、少なくとも約0.01モル濃度から飽和までの塩を使用でき、たとえば約0.01～約10モル濃度、好ましくは約0.5～約3モル濃度を使用できる。

上記のように、本発明は改良された再充電可能な高エネルギー密度の電気化学電池に関する。この電池はアルカリ金属アノードと上記で定義したような電解質とを含んでいる。固体カソード活物質、たとえば遷移金属カルコゲニドを有するカソードを含むものが特に有用である。二次電池も好ましい。アノードで使うアルカリ金属は望ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムであり、遷移金属カルコゲニドカソード活物質はモリブデン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、バナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種と酸素、硫黄、セレン、テルルから選ばれる少なくとも1種のカルコゲンとを含むもの

実施例 1

$\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ 5.35gを少量づつトルエン200ml中の $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 9.8gの溶液に45分にかたりかきまぜながら徐々に添加して $\text{LiB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{C}_2\text{H}_5)_3$ をつくつた。この間反応混合物の温度を55℃以下に保つた。ついでこの混合物を室温で1時間かきまぜ、過濾して固体0.35gを除去した。透明溶液をつぎに減圧で蒸発し、白色塩13.0gを得、NMR分析により $\text{LiB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{C}_2\text{H}_5)_3$ であつた。

実施例 2


実施例1で得られた化合物の電解能力を試験するため、この化合物を種々の濃度で純粋なジオキソランに溶かし、パーンスタッドモデルPM-70CB導電率ブリッジおよび白金電極を有し1.0のセル定数を有するエロー・スプリングス・インスツルメント社モデルYS13403セルを使つて上記溶液の抵抗率を測定した。第1表に示した結果は試験した種々の濃度で低い抵抗率を確認した。

ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 [\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ の抵抗率

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
1.0	309
1.5	243
2.0	227
2.5	231
3.0	258

実施例 3

実施例 2 の方法を使つて実施例 1 の化合物の試験をくりかえしたが、ただし溶剤として 70/30 容量混合物のジオキソラン-ジメトキシエタンを使つた。結果は第 2 表に示したように良好であつた。

トキシエタン中で $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の溶液をつくつた。 ^1H NMR 分析で上記化合物の生成を確認した。 C_2H_5 の共鳴： δ 1.1 に中心を有し δ 0.6~1.5 に複雑な多重線、ピロールの共鳴： δ 6.4、 $J=1.0$ に三重線および δ 7.35、 $J=1.8$ に三重線。生成物塩のトリエチルホウ素の共鳴は対照のトリエチルホウ素の NMR スペクトルに基づき錯陰イオン形成と完全に一致した。

実施例 5


実施例 2 の操作に従つて実施例 4 の化合物を試験した。第 3 表に示すように著しく低い抵抗率が達成された。

ジオキソラン-ジメトキシエタン (70/30、容量/容量) 中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 [\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ の抵抗率

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
1.0	312
1.5	265
2.0	265
2.5	280
3.0	306

実施例 4

重質でペンタン中のピロールの溶液にアチルリチウムを添加して N-リチオピロールをつくつた。ついでこの懸濁液を伊過し、固体をペンタンで洗い、真空下一定重量となるまで乾燥した。1 対 1 塩をつくるために $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の溶液に固体 N-リチオピロールを添加することにより、純粋なジオキソランおよび 70/30 ジオキソラン-ジメ


ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の抵抗率

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
1.0	140
1.5	134
2.0	156
2.5	204
3.0	296

実施例 6

実施例 3 の操作に従つて実施例 4 の化合物を試験した。第 4 表に示したように抵抗率は著しく低いことがわかつた。

第 4 表

ジオキソラン-ジメトキシエタン (70/30、容量/容量) 中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の抵抗率

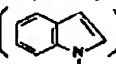
濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
1.0	92
1.5	95
2.0	116
2.5	155
5.0	229

実施例 7

実施例 4 の操作に従つて N-リチオインドルをつくつた。1 対 1 の塩をつくるように $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の溶液に固体 N-リチオインドルを添加することによつて、純粋なジオキソランおよび 70/30 ジオキソラン-ジメトキシエタン中で

$\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の溶液をつくつた。

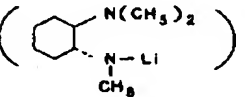
第 6 表

ジオキソラン-ジメトキシエタン (70/30 容量/容量) 中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の導電率

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
0.24	255
0.5	166
1.0	124
1.5	134
2.0	177
2.5	286

実施例 10

実施例 4 の操作に従つて トランス-N, N, N'-トリメチルシクロヘキサンジアミンから リチオトリメチルシクロヘキサンジアミン

 をつくつた。1 対 1 の塩を

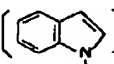
特開 昭54-35329(15)

^1H NMR 分析は成分の対照スペクトルに基づき上記化合物の生成を確認した。

実施例 8

実施例 2 に従つて実施例 7 の化合物を試験した。第 5 表はそのデータを示す。

第 5 表

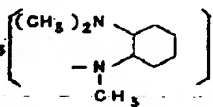
ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の導電率

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
0.5	220
1.0	155
1.5	168
2.0	216
2.5	403

実施例 9

実施例 3 に従つて実施例 7 の化合物を試験した。そのデータを第 6 表に示す。

つくるように $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の溶液に固体リチオトリメチルシクロヘキサンジアミンを添加することにより、純粋なジオキソラン中で

$\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の溶液をつくつ

た。 ^1H NMR 分析は成分の対照スペクトルに基づき上記塩の生成を確認した。


実施例 11

実施例 2 に従つて実施例 10 の化合物を試験した。そのデータを第 7 表に示す。

ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  の導電率


濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
1.0	2520
1.5	2200
2.0	2240
2.5	2460
3.0	2840

実施例 12

実施例 4 の操作に従って純粋なジオキソランおよびジオキソラン-ジメトキシエタン中で 1 対 1 モル比を使つて $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ と N-リチオピロールから化合物 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  をつくつた。

^1H NMR は成分の対照スペクトルに基づき上記化合物の生成を確認した。

第 9 表

ジオキソラン-ジメトキシエタン (70/30、容量/容量) 中の $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の導電率。

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
0.5	247
1.0	216
1.5	283

実施例 15

イミダゾール 1.56g (22.9 ミリモル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶かし、この溶液を -60℃ に冷し、ヘキサン中の $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 溶液 10 ml (22.9 ミリモル) をかきまぜて滴下した。ついで反応混合物を 75 分で室温にまで加温した。フリットディスク (ASTM 10-15) を通して反応混合物を濾過し、イミダゾールの白色固体リチウム塩 (リチオイミダゾール-A) を単離し、乾燥重量は 1.1g であった。

実施例 13

実施例 2 に従つて実施例 12 の化合物を試験した。第 8 表はそのデータを示す。

第 8 表

ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  の導電率

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
0.56	278
1.0	254
1.29	290
1.5	340

実施例 14

実施例 3 に従つて実施例 12 の化合物を試験した。第 9 表はそのデータを示す。

母液を高減圧下蒸発乾固し、リチオイミダゾール-B を回収した。重量は 1.04g であった。対照スペクトルに基づく ^1H および ^{13}C NMR 分析、および両生成物を D_2O 中で加水分解し NMR で測定されるイミダゾールの再生によつて、上記両生成物はイミダゾールのリチウム塩であることが確認された。

$\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ および夫々リチオイミダゾール-A およびリチオイミダゾール-B の 1 対 1 モル比を使つて、ジオキソラン中で $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [リチオイミダゾール-A] および $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [リチオイミダゾール-B] の溶液をつくつた。NMR 分析は成分の対照スペクトルに基づき上記化合物の生成を確認した。

実施例 16

実施例 2 に従つてジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [リチオイミダゾール-A] を試験した。第 10 表はそのデータを示す。

第 10 表

ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [リチオイミダゾール-A] の導電率

濃度 (モル濃度)	抵抗 (ohm-cm)
0.5	840
1.0	557
1.5	560
2.0	710

実施例 17

実施例 2 に従つてジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [リチオイミダゾール-B] を試験した。第 11 表はそのデータを示す。

加えた。ついでこの溶液にジオキソラン 30 ml 中のピロールの溶液 (15.4 g, 0.2 モル) を 45 分で滴下した。添加中激しいガスの発生が認められた。この添加完了後、かきまぜを 1.5 時間続けた。ついでこの溶液の試料を NMR で分析した。エチルプロトンの化学シフトとジオキソラン中の $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 標準との比較は $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$) の生成を支持した。積分値は溶液濃度がジオキソラン 1 ml 当り 2.0 モルであることを示した。この溶液およびそれから得られた希釈液の抵抗率を測定した。モル濃度 (ohm-cm), 2.0 (210), 1.5 (204), 1.0 (230), 0.75 (267)。

実施例 19

次の一般組成法を使つて本発明にしたがい上記型の電解質を含む電池をつくつた。

試験電池は膨脹タンタルスクリーン上にアルカリ金属リチウムをプレスしてつくつたりチウムまたはナトリウムアノードを含んでいた。カソードは膨脹タンタルスクリーン上にプレスした TIS_2 と

特開 昭 54-35329 (17)

第 11 表


ジオキソラン中の $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [リチオイミダゾール-B] の導電

濃度 (モル濃度)	抵抗率 (ohm-cm)
0.54	262
1.17	225
1.23	230

実施例 18

N_2 ドライボックス中で、油中の NaH の過剰 (6 g) を半融ガラス漏斗上でメンタン 400 ml で洗つた。ついで固体 NaH をジオキソラン 40 ml でエリレンマイヤーフラスコに移した。ジオキソラン 30 ml 中のトリエチルホウ素の溶液 (19.6 g, 0.2 モル) をかきまぜて徐々に加えた。発熱反応が認められた。この添加が完了後、強固にかきまぜを 30 分続け、混合物を濾過した。残存 NaH をジオキソラン 15 ml で洗い、洗液を母液に

テフロン混合物 (TIS_2 9.0~9.5 g、テフロン 5~10 g) の多孔ケーキであつた。セラニーズ・コーポレーション・オブ・アメリカ、ニューヨークからセルガールの名で販売されている微孔性ポリプロピレン膜に上記アノードとカソードを固定した。ガラスマントをアノードとカソードの間に挿入した。各電池は膨脹タンタルスクリーン上に適当なアルカリ金属をプレスしてつくつた照合アルカリ金属電極を含んでいた。照合電極は微孔性ポリプロピレン膜に固定され、ガラスマントによつて両カソードから隔離された。完成した電池では照合電極はカソードの 1 面に位置し、アノードは反対側に位置した。

理論容量の 96.7 mA 時を与えるよう活物質の重量を含むリチウムアノードおよび TIS_2 カソードを含んでいる上記電池の一つに、ジオキソラン 1 ml 当り $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  2.0 モルを含む実施例 4 の電解質を入れた。この電池を 64 mA の電流で放電し、第 1 の放電の終りに 87 mA

時容量の使用量を与えた、ついで電池を1.6 mA 12.5分をた。で再充電した。

ついで放電サイクルをくり返した。10回の放電/充電サイクル後、電池からとり出された時容量は822 mA 時であつた。このことはこの電池の再充電可能な特性および新規な溶質組成物がジオキソラン中で非水電解質として働く能力のあることを示している。

実施例 20

リチウムアルミニウムヒドライド(1.14g、30ミリモル)を乾燥 N_2 雰囲気下ジオキソラン30 mlに懸濁した。ピロール(9g、134ミリモル)を滴下し、激しいガス発生が認められた。1時間かきまぜ後、混合物を過濾した。母液の抵抗率は178 ohm-cmであつた。この溶液の 1H NMR スペクトルはジオキソラン中の

$LiAl(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ の0.95モル濃度と一致した。

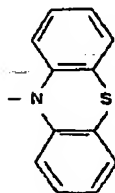
母液をストリップビンダレジオキソランを含む粗製結晶性生成物19.9gを得た。生成物をn-ヘプタンで洗い、加熱し高減圧で乾かし生成物

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

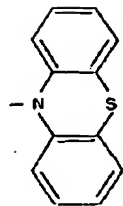
昭和 53 年特許願第 76322 号(特開 昭 54-35329 号、昭和 54 年 3 月 15 日 発行 公開特許公報 54-354 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 7 (1)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
H01M 10/40 6/16		8424-5H 7239-5H

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
(2) 明細書、第31頁の下段中間の式



を「



」と訂正する。

手続補正書

60. 4. - 8

昭和 年 月 日

特許庁長官 志賀 孝 殿

1. 事件の表示 昭和53年特許願第76322号
2. 発明の名称 有機溶媒中のヘテロ原子置換基を含む錯陽イオンのアルカリ金属塩を含有している電解質を有するアルカリ金属電池
3. 補正をする者
事件との関係 出願人
名称 エクソン リサーチ アンド エンヂニアリング コムパニー
4. 代理人
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 211-0741
氏 名 (5905) 弁護士 中村 達
5. 補正命令の日付 自 発
6. (本補正により特許請求の範囲に記載された発明の数は合計「1」となりました。)
7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄
8. 補正の内容

特許請求の範囲

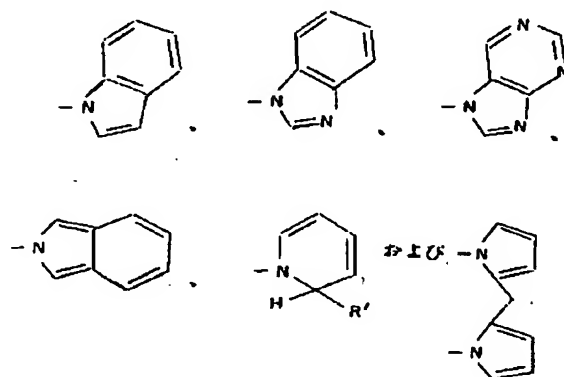
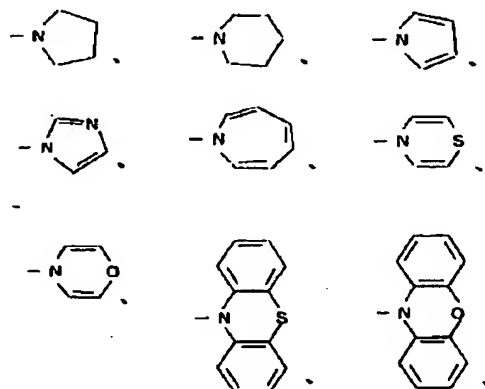
- (1) 少なくとも1種のアルカリ金属を活性物質として有するアノード、カソード、および非水電解質を含む電気化学電池において、
上記電解質として、
(a) 不活性置換基をもつおよび無置換のエーテル、スルホン、有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステル、有機硝酸エステル、有機ニトロ化合物からなる群から選ばれる有機溶剤および
(b) 次式



(ただしZはアルカリ金属であり、MはZn、Cd、Ba、Ag、Ca、Sn(II)、In、Tl、P、Asからなる群から選ばれる金属であり、Rはx個の基で同一かまたは異なることができ、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアルカールおよびアラルキル基、3~10

個の炭素原子を有するナフテン基からなる群から選ばれる不活性置換基をもつまたは無置換の有機基であり、

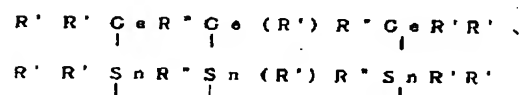
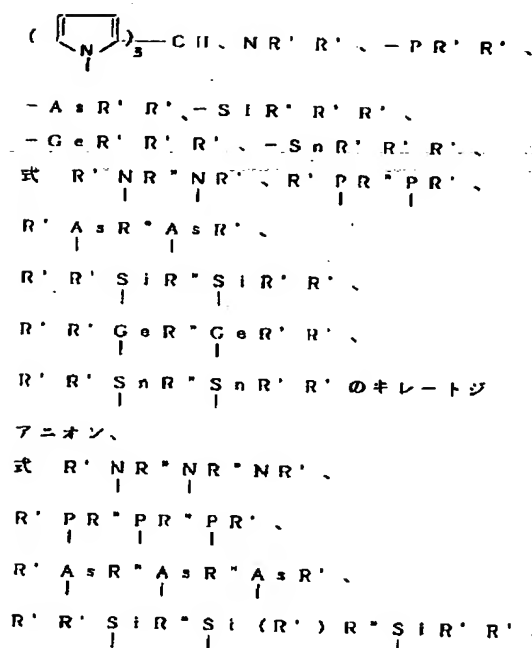
Qは



および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素（メチレン）を通して結合した上記構造単位2または3からなる基、

4

5



のキレートトリアニオン、および上記、N、P、As、Si、Ge、Snのトリアニオン式に相当するキレートテトラアニオン、キレトペンタアニオン、キレートヘキサアニオンからなる群から選ばれるヘテロ原子置換基を表明し、各R'は同一かまたは異なっており1~20個の炭素原子を有するアルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、7~25個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、3~10個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換のおよび不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれ、各R'は同一かまたは異なっており、(1)ヘキサ-およびペンタ-脂肪族および芳香族およびそれらの低級アルカリ誘導体(ただし上記基は脂肪族の環においては1, 2-または1, 3-位で芳香族においては1,

6

7

- 2-位で上記Qヘテロ原子置換基に結合されている) および (ii) 2 および 3 のメチレン基 [ただし各メチレン基は1~6個の炭素原子の1価炭化水素基0~2個を含んでいる] からなる群から選ばれ、xは0または正の整数であり、yは正の整数であり、ただしxとyとの和は金属Mの原子価に1を加えたものに等しく、xは存在するR基の数に等しく、yは存在するすべてのQ基の全原子価に等しい) を有するアルカリ金属錯陰イオン塩を含んでいる電解活性アルカリ金属塩を含む電解質を使うことを特徴とする電池。
- (2) カソード固体カソード活物質からなる特許請求の範囲第(1)項記載の電池。
- (3) 当該アルカリ金属Zをリチウムおよびナトリウムからなる群から選ぶ特許請求の範囲第(1)項記載の電池。
- (4) 当該有機基Rを1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲第(1)項記載の電池。

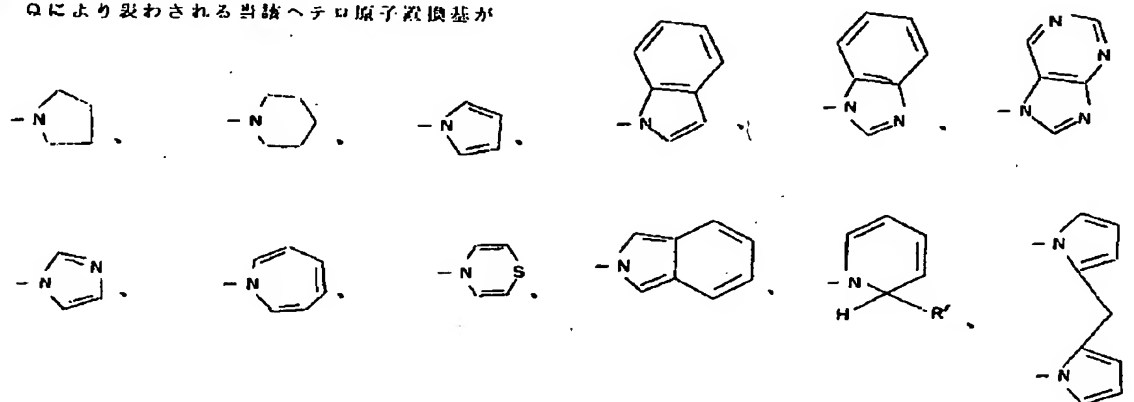
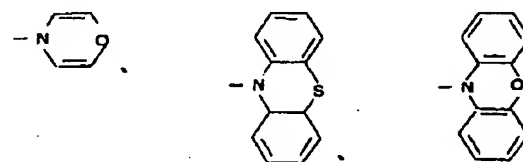
図第(3)項記載の電池。

- (5) R'基を1~6個の炭素原子を有するアルキル基および6~10個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲第(4)項記載の電池。
- (6) 当該アルカリ金属Zがリチウムである特許請求の範囲第(5)項記載の電池。
- (7) 当該金属Mがホウ素である特許請求の範囲第(6)項記載の電池。
- (8) 有機基Rをメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲第(7)項記載の電池。
- (9) R'基をメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲第(8)項記載の電池。
- (10) 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲第(9)項記載の電池。
- (11) 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が0.01~10モル濃度である特許請求の範囲第(10)項記載の電池。
- (12) 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成度が0.5~3モル濃度である特許請求の範囲第(11)項記載の電池。

8

00項記載の電池。

- (13) 当該アルカリ金属アノードをリチウムアノードおよびナトリウムアノードからなる群から選ぶ特許請求の範囲第(1)項記載の電池。
- (14) 当該アルカリ金属アノードがリチウムアノードである特許請求の範囲第(13)項記載の電池。
- (15) Qにより表わされる当該ヘテロ原子置換基が



および上記基の二量体または三量体複合物、および直接にまたは追加の炭素（メチレン）を通して結合した上記構造単位 2 または 3 からなる

基、 $\left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right)_3 \text{CH}$ からなる群から選ばれる、

R' が 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリール基、7 ~ 25 個の炭素原子を有するアラルキルおよびアルカリール基、3 ~ 10 個の炭素原子を有するナフテン基からなる無置換および不活性置換基をもつ有機基からなる群から選ばれる特許請求の範囲第 11 項記載の電池。

09 当該アルカリ金属 Z をリチウムおよびナトリウムからなる群から選ぶ特許請求の範囲第 04 項記載の電池。

10 有機基 R を 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基および 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲第

08 項記載の電池。

08 R' 基を 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基および 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基からなる群から選ぶ特許請求の範囲第 07 項記載の電池。

09 当該金属 M がホウ素である特許請求の範囲第 08 項記載の電池。

10 有機基 R をメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲第 09 項記載の電池。

(21) R' 基をメチルおよびエチルからなる群から選ぶ特許請求の範囲第 10 項記載の電池。

(22) 電解質組成物の溶剤がジオキソランを含んでいる特許請求の範囲第 (21) 項記載の電池。

(23) 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成濃度が 0.01 ~ 1.0 モル濃度である特許請求の範囲第 (22) 項記載の電池。

(24) 当該溶剤中のアルカリ金属塩の電解質組成濃度が 0.5 ~ 3 モル濃度である特許請求の範囲第 (23) 項記載の電池。

(25) 当該アルカリ金属アノードをリチウムアノ

13

ードおよびナトリウムアノードからなる群から選ぶ特許請求の範囲第 04 項記載の電池。

(26) 当該アルカリ金属アノードがリチウムアノードである特許請求の範囲第 (25) 項記載の電池。